

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-195133

⑮ Int. Cl.⁴
C 08 J 9/00識別記号
CES庁内整理番号
8517-4F

⑯ 公開 昭和61年(1986)8月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑰ 発明の名称 超高分子量 α -オレフィン重合体微多孔膜

⑱ 特 願 昭60-34578

⑲ 出 願 昭60(1985)2月25日

⑳ 発 明 者	河 野 公 一	埼玉県入間郡大井町大字亀久保1902番地の5
㉑ 発 明 者	森 省 一	埼玉県入間郡大井町大字亀久保1902番地の5
㉒ 発 明 者	宮 坂 健 司	埼玉県入間郡大井町大字亀久保1902番地の5
㉓ 発 明 者	田 淵 丈 一	埼玉県入間郡大井町大字亀久保1902番地の5
㉔ 出 願 人	東亜燃料工業株式会社	東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
㉕ 代 理 人	弁理士 内 田 明	外1名

明 細 書

1 発明の名称

超高分子量 α -オレフィン重合体微多孔膜

2 特許請求の範囲

- (1) 重量平均分子量が 5×10^5 以上の α -オレフィン重合体からなり、平均孔径0.01~1 μm の貫通孔、空孔率30~90%を有し、1軸方向に2倍以上、面積率で10倍以上延伸してなることを特徴とする超高分子量 α -オレフィン重合体微多孔膜。
- (2) α -オレフィン重合体がポリプロピレンである特許請求の範囲第1項記載の微多孔膜。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、超高分子量 α -オレフィン重合体微多孔膜に関する。

従来の技術

多孔質膜は、例えば電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、各種フィルター、透湿性防水衣料など各種の用途に用いられているが、

最近、機器の小型軽量化および性能向上をはかるために、より薄く強度の向上が要求されている。

α -オレフィン重合体の代表例であるポリプロピレンの多孔膜の製造方法としては、例えばポリプロピレンに無機化合物を配合し、温度勾配のある領域で高剪断力をかけてキャストし、このキャストフィルムを延伸する方法(特開昭58-74327号公報)がある。しかし、この方法で得られる多孔膜は、分子量が50万未満のポリプロピレンが用いられているため延伸による薄膜化および高強度化には限界があつた。また、膜の高強度および高弾性率が期待される超高分子量ポリプロピレンは、通常の分子量を有するポリプロピレンに比べて分子鎖のからみが著しく、従来の押出成形による延伸薄膜化は困難であつた。

一方、超高分子量ポリプロピレンの成形物の製造方法としては、例えば実質的にポリエチレンまたはポリプロピレンである超高分子量熱可

熱結晶性重合物を非揮発性溶剤に溶解し、この溶液からゲルを成形し、この非揮発性溶剤を含むゲルまたはゲル中に含まれる溶剤を揮発性溶剤で抽出除去した乾燥ゲルを加熱延伸する実質的に繊維である熱可塑性形状物品の製造方法（特開昭58-5228号公報）が提案されている。しかし、この方法では、超高分子量 α -オレフィン重合体から微細で分布の狭い多数の貫通孔を有し、均一で高倍率延伸の微多孔膜は得られない。

発明が解決しようとする問題点

本発明は、超高分子量 α -オレフィン重合体のゲルを高倍率で延伸することによる、微細かつ分布の狭い多数の貫通孔を有する薄くて高強度の超高分子量 α -オレフィン重合体微多孔膜を得ることを目的とする。

問題点を解決するための手段

本発明者らは、超高分子量 α -オレフィン重合体微多孔膜を得る方法について種々検討を行った結果、超高分子量 α -オレフィン重合体の

体としては、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体またはこれら α -オレフィンと10モル%以下のエチレンもしくは他の α -オレフィンとの共重合体があげられる。これらのうちではプロピレンを主体とする超高分子量ポリプロピレンが好ましい。なお、上記の超高分子量 α -オレフィン重合体には必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填剤などの各種添加剤を本発明の目的を損わない範囲で添加することができる。

本発明の超高分子量 α -オレフィン重合体微多孔膜の平均孔径は、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲をもち、かつ狭い孔径分布をもつことにより高透水性、高透気性などの優れた透過性能を保持しながら優れた選択透過性を兼ね備える。平均孔径が $0.01 \mu\text{m}$ 未満では透過速度が遅くなり、一方 $1 \mu\text{m}$ を超える場合は選択透過性が低下するため好ましくない。また、空孔率は30～

溶液から成形したゲル状物を脱溶媒処理してゲル状成形物中に含まれる α -オレフィン重合体量の特定範囲において延伸して残存溶媒を除去することにより、本発明の目的を達成することを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、重量平均分子量が 5×10^5 以上の α -オレフィン重合体からなり、平均孔径 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ の貫通孔、空孔率30～90%を有し、1軸方向に2倍以上かつ面倍率で10倍以上延伸してなることを特徴とする超高分子量 α -オレフィン重合体微多孔膜である。

本発明において用いる超高分子量 α -オレフィン重合体は、重量平均分子量が 5×10^5 以上、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^6$ の範囲のものである。重量平均分子量が 5×10^5 未満では、極薄で高強度の微多孔膜が得られない。一方、上限は特に限定されないが、 1.5×10^6 を超えるものは延伸加工による薄膜化が難かしい。このような超高分子量 α -オレフィン重合

90%である。空孔率が30%未満では透過速度が遅くなり、一方90%を超えると膜の機械的強度が小さくなり実用に供することが難かしい。さらに、微多孔膜は、1軸方向に2倍以上、かつ面倍率で10倍以上に延伸したものである。このような延伸により、大きな空孔率と高強度、例えば破断強度 100 kg/cm^2 以上の強度を有する極薄微多孔膜の実用化を可能とする。上記の延伸倍率に満たないものは、空孔率および機械的強度が不十分であり好ましくない。

本発明において原料となる超高分子量 α -オレフィン重合体の溶液は、上記の重量平均分子量 5×10^5 以上の α -オレフィン重合体を溶媒中で加熱溶解して調製する。この溶媒としては、該 α -オレフィン重合体を十分に溶解できるものであれば特に限定されない。例えば、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、デカリン、パラフィン油などの脂肪族または環式の炭化水素あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などがあげられるが、溶媒含有状態が安定な

ゲル状成形物を得るためにはパラフィン油のような不揮発性の溶媒が好ましい。加熱溶解は、該 α -オレフィン重合体が溶媒中で完全に溶解する温度で攪拌しながら行う。その温度は使用される重合体および溶媒により異なるが例えばポリプロピレンの場合には160~250℃の範囲である。また、 α -オレフィン重合体溶液の濃度は分子量によつて異なるが1~10重量%が好ましい。あまり濃度が高いと均一な溶液の調製が難しくなる。なお、加熱溶解にあつては α -オレフィン重合体の酸化劣化を防止するために酸化防止剤を添加することが好ましい。

次に、この α -オレフィン重合体加熱溶液を適宜選択されたダイスからシート状またはチューブ状に押出し、あるいは支持体上に流延し、水浴、空気浴、溶剤などでゲル化温度以下、好ましく15~25℃の温度に少くとも50℃/分の速度で冷却してゲル状化する。ゲル状成形物の厚さは通常0.1~5mm程度に成形される。

ゲル状成形物中に含まれる超高分子量 α -オレフィン重合体が10~90重量%、好ましくは20~60重量%になるように脱溶媒処理することが必要である。ゲル状成形物からの溶媒の除去量が含まれる溶媒に対して10重量%未満で、ゲル状成形物中に含まれる該 α -オレフィン重合体が10重量%未満では、ゲル状成形物の網状組織が溶媒で高度に膨潤しているために加熱延伸においてゲルの溶解を起し易い。また、部分的に不均一延伸を起し易く厚さの均一な延伸成形物が得難く、延伸成形物中に形成される細孔の孔径分布が大きくなり好ましくない。さらに延伸にともなう溶媒の滲み出しなど取扱いの上からも好ましくない。一方、ゲル成形物中に含まれる該 α -オレフィン重合体が90重量%を超える過度の脱溶媒処理は、ゲル状成形物の網状組織の緻密化が進み過ぎて、高倍率の延伸が困難となり薄くて高強度の延伸成形物が得難く、延伸成形物中に形成される微細孔の孔径および空孔率がともに低下して好ましくない。

このゲル状成形物は、 α -オレフィン重合体溶解時の溶媒で膨潤されたもので脱溶媒処理が必要である。

脱溶媒処理は、ゲル状成形物を易揮発性溶剤に浸漬し抽出して乾燥する方法、圧縮する方法、加熱する方法またはこれらの組合せによる方法などがあげられるが、ゲル状成形物の構造を著しく変化させることなく溶媒を除去できる易揮発性溶剤による抽出除去が好ましい。この易揮発性溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、などの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類、その他メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類などがあげられる。これらの溶剤は α -オレフィン重合体の溶解に用いた溶媒により適宜選択し、単独もしくは混合して用いられる。

また、ゲル状成形物中の溶媒の除去量は、含まれる溶媒に対して少くとも10重量%で、該

なお、ゲル状成形物中に含む溶媒の除去量は、ゲル状成形物に対する易揮発性溶剤の接触量、時間あるいはゲル状成形物の圧縮圧力などによつて調節することができる。

また、ゲル状成形物の易揮発性溶剤による脱溶媒処理では、ゲル状成形物中に置換された易揮発性溶剤の蒸発に伴ないゲル状成形物が3軸方向への収縮やたわみを生ずるために、これを防止し、均一で高倍率の延伸を可能とする平滑で二軸(縦、横)方向に収縮の小さい原反を得るため、ゲル状成形物を厚さ方向に選択的に収縮することが好ましい。その収縮率は、厚さ方向に50%以上、好ましくは70%以上で、また2軸方向には20%以下であることが好ましい。ゲル状成形物の厚さ方向への選択的な収縮は、例えばゲル化成形物を平滑な支持体へ密着、2軸方向からの把持あるいは多孔質板で挟むなどの状態で易揮発性溶剤を蒸発させる方法があげられる。

延伸は、脱溶媒処理されたゲル状成形物の原

反を加熱し、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法もしくはこれらの方法の組合せによつて所定の倍率で2軸延伸する。2軸延伸は、同時または逐次のどちらであつてもよい。

延伸温度は、超高分子量 α -オレフィン重合体の融点+10℃以下、好ましくは結晶分散温度から融点未満の範囲である。例えば、ポリプロピレンの場合は90～180℃で、より好ましくは130～170℃の範囲である。延伸温度が融点+10℃を超える場合は、樹脂の過度の溶融により延伸による配向ができない。また、延伸温度が結晶分散温度未満では、樹脂の軟化が不十分で延伸において破膜し易く高倍率の延伸ができない。

また、延伸倍率は、原反の厚さによつて異なるが、1軸方向で少なくとも2倍以上、好ましくは5～20倍、面倍率で10倍以上、好ましくは25～400倍である。面倍率が10倍未満では延伸が不十分で空孔率の大きい薄膜が得ら

重合体微多孔膜では得られない極薄で高強度を有し、さらに微細な平均孔径の貫通孔をもち、かつ狭い孔径分布を有するものである。

本発明の超高分子量 α -オレフィン重合体微多孔膜は、上記のような優れた特性により電池セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、各種フィルター、透湿防水衣料用多孔膜などに好適で、その小型軽量化や性能向上をはかることができる。

実施例

以下に、本発明の実施例を示す。なお、実施例における試験方法は次の通りである。

- (1) フィルムの厚さ：膜断面を走査型電子顕微鏡により測定。
- (2) 破断強度：ASTM D 882準拠。
- (3) 破断伸度：ASTM D 882準拠。
- (4) 平均孔径、孔径分布：微多孔膜表面に金を真空蒸着して走査型電子顕微鏡により観測される視野について、イメージアナライザーで統計処理し、面積平均孔径 ϕ_B 、数平均孔径 ϕ_N 、

れないために好ましくない。一方、面倍率が400倍を超えると延伸装置、延伸操作などの点で制約が生じるために好ましくない。

延伸後の微多孔膜は、前記の易揮発性溶剤に浸漬して残留する溶媒を抽出除去した後溶剤を蒸発して乾燥する。溶媒の抽出は、微多孔膜中の溶媒を1重量%未満に迄除去することが必要である。

本発明の超高分子量 α -オレフィン重合体微多孔膜の厚さは、用途に応じて適宜選択され得るが、通常は0.05ないし50 μ m、好ましくは0.1～10 μ mの範囲である。

以上、本発明によれば、微細貫通孔の平均孔径が0.01～1 μ m、空孔率が30～90%でかつ破断強度が100kg/cm²以上を有する極薄の超高分子量 α -オレフィン重合体微多孔膜を得ることができる。

発明の効果

本発明の超高分子量 α -オレフィン重合体微多孔膜は、従来の通常分子量の α -オレフィン

孔径分布(ϕ_B/ϕ_N)を求めた。数平均孔径の値を平均孔径とする。

(5) 空孔率：水銀 porosimeter により測定。

実施例1

重量平均分子量(\bar{M}_w) 4.7×10^6 のポリプロピレン4.0重量%を含む流動パラフィン(64ost/40℃)混合液100重量部に2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール0.125重量部とテトラカス[メチレン-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]メタン0.25重量部との酸化防止剤を加えて混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填し、200℃迄加熱して90分間攪拌して均一な溶液を得た。

この溶液を加熱した金型に充填し、15℃迄急冷して厚さ2mmのゲル状シートを成形した。このゲル状シートを塩化メチレン中に60分間浸漬した後、平滑板にはり付けた状態で塩化メチレンを蒸発乾燥し、ポリプロピレン量が19.4重量%、厚さ方向への収縮率が79.4%の原反

シートを得た。

得られた原反シートを2軸延伸機にセットし、温度150℃、速度30cm/分、倍率8×8の条件で同時2軸延伸を行つた。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィン抽出除去した後、乾燥してポリプロピレン微多孔膜を得た。その特性を表-1に示した。実施例2～6

実施例1において成形したゲル状シートを表-1に示す各条件で製膜した以外は実施例1と同様にしてポリプロピレン微多孔膜を得た。この特性を表-1に併記した。

実施例7

実施例1において成形したゲル状シートを表-1に示す条件で逐時延伸した以外は実施例1と同様にしてポリプロピレン微多孔膜を得た。この特性を表-1に併記した。

比較例1

実施例1において成形したゲル状シート中の溶媒を除去しないまま2軸延伸機にセットし、

ポリプロピレン微多孔膜を得た。この特性を表-1に併記した。

比較例2

実施例9において調製したポリプロピレン溶液から成形したゲル状シート中の流動パラフィンの9.0重量%を除去したことおよび表-1に示す各条件で製膜した以外は実施例1と同様にしてポリプロピレン微多孔膜を得た。この特性を表-1に併記した。得られた微多孔膜は、平均孔径分布が広く、また延伸が不均一であつた。また、延伸直後の膜は、滲み出した過剰の溶媒で表面が覆われ所々で溜りや垂れを生じた。

比較例3

実施例8において調製したポリプロピレン溶液から成形したゲル状シート中の流動パラフィンの5.0重量%を除去したことおよび表-1に示す条件で製膜した以外は実施例1と同様にしてポリプロピレン微多孔膜を得た。得られた微多孔膜は、平均孔径分布が広く、また延伸が不均一であつた。また、延伸直後の膜は、滲み出

表-1に示す条件で製膜した以外は実施例1と同様にしてポリプロピレン微多孔膜を得た。その特性を表-1に併記した。得られた微多孔膜は、表-1にその特性を示すように平均孔径分布が広く延伸が不均一であつた。また、延伸直後の膜は、滲み出した過剰の溶媒で表面が覆われ所々で溜りや垂れを生じ、その洗浄に多量の溶剤を要した。

実施例8

実施例1において、ポリプロピレン2.0重量%を含む流動パラフィン溶液を調製したことおよび表-1に示す各条件で製膜した以外は実施例1と同様にしてポリプロピレン微多孔膜を得た。この特性を表-1に併記した。

実施例9

実施例1において用いた $\bar{M}_w = 4.7 \times 10^6$ のポリプロピレンに代り、 $\bar{M}_w = 2.5 \times 10^6$ のポリプロピレンを用いて6.0重量%の流動パラフィン溶液を調製したことおよび表-1に示す各条件で製膜した以外は実施例1と同様にしてポリ

した過剰の溶媒で表面が覆われ所々で溜りや垂れを生じた。

比較例4

実施例1において成形したゲル状シートを多量の塩化メチレン中に60分間浸漬した後、平滑板にはり付けた状態で塩化メチレンを蒸発乾燥して得られた実質的に流動パラフィンを含まないゲル状シートを2軸延伸機にセットし、延伸温度を110～170℃の範囲、速度30cm/分でそれぞれ延伸を試みたが、延伸ムラと破断により倍率3×3倍以上の延伸はできなかった。

表 - 1

	製 膜 条 件			ポ リ プ ロ ビ レ ン 微 多 孔 膜 の 特 性						
	ゲル状シート中の ポリプロピレン (重量%)	延伸温度 (℃)	延伸倍率 (縦×横)	膜厚 (μm)	破断強度 (kg/cm^2)	破断伸度 (%)	面積平均孔径 ϕ_S (μm)	数平均孔径 ϕ_N (μm)	孔径分布 ϕ_S/ϕ_N	空孔率 (%)
実施例 1	19.4	150	8×8	1.8	180	81	0.234	0.149	1.58	35.8
2	35.0	150	8×8	2.5	750	52	0.057	0.042	1.35	75.0
3	37.1	160	8×8	1.5	270	93	0.232	0.153	1.51	31.4
4	62.4	170	8×8	1.7	330	70	0.025	0.019	1.32	37.9
5	51.4	140	5×5	3.7	240	110	0.216	0.120	1.80	45.2
6	44.5	160	10×10	1.2	910	65	0.038	0.029	1.33	82.0
7	37.8	155	8×8	2.1	縦660	縦80	0.102	0.071	1.43	52.1
					横460	横92				
8	40.2	150	8×8	1.1	850	72	0.610	0.430	1.42	73.5
9	36.0	150	8×8	2.8	590	65	0.049	0.035	1.40	62.1
比較例 1	4.0	130	8×8	2.0	350	163	0.353	0.075	4.70	50.2
2	7.0	135	8×8	2.5	420	135	0.295	0.076	3.90	55.6
3	4.1	130	8×8	1.2	410	142	0.330	0.083	4.00	60.5

代理人 内 田 明

代理人 萩 原 亮 一